

(54) MAKING CRUDE QUINACRIDONE PIGMENT INTO PIGMENT

(11) 3-95274 (A) (43) 19.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-233351 (22) 8.9.1989
 (71) DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG CO LTD
 (72) NORIYUKI SATO(2)
 (51) Int. Cl. C09B67 04 C09C3 08

PURPOSE: To improve coloring density by performing salt milling using a crude quinacridone pigment, an inorg. salt and a specified alkylbenzene.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. crude quinacridone pigment which is an (un)subst. quinacridone, a mixture thereof or a solid soln. thereof (e.g. a crude γ -quinacridone), 10-1,000 pts.wt. water-soluble inorg. salt (e.g. Na_2SO_4), 1-28 pts.wt. alkylbenzene with a side chain of a 4-14C alkyl and a b.p. of 150-360°C (e.g. p-cymene) and, if necessary, a grinding auxiliary such as a surfactant are used to perform salt milling for 0.5-50hr with a grinder.

✓ (54) THERMOSETTING POWDER COATING COMPOSITION

(11) 3-95276 (A) (43) 19.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 65-151340 (22) 8.6.1990 (33) JP (31) 89p.163171 (32) 26.6.1989
 (71) NIPPON OIL & FATS CO LTD (72) KENZO MAEDA(2)
 (51) Int. Cl. C09D5 03, C09D127 12, C09D133 00, C09D167 02

PURPOSE: To obtain the title compsn. with excellent capability of pigment dispersion and workability in coating and providing a coating film with excellent impact resistance, corrosion resistance, adhesive properties, etc., by compounding a resin component wherein a fluorinated resin is compounded with a specified polyester resin and a curing agent.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises a resin component wherein 100 pts.wt. fluorinated resin (e.g. a copolymer of cyclohexyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, hydroxybutyl vinyl ether, and chlorotrifluoroethylene) and 200-1,000 pts.wt. polyester resin which is solid at ordinary temp., has a number-average mol.wt. of 1,000-30,000 and has a crosslinkable reactive group (e.g. a hydroxylated polyester resin) and a curing agent which reacts with the crosslinkable reactive group in the resin component (e.g. an ϵ -caprolactam-blocked isocyanate).

(54) CORROSION-PREVENTING COATING COMPOSITION

(11) 3-95277 (A) (43) 19.4.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-232124 (22) 7.9.1989
 (71) AISIN CHEM CO LTD (72) YASUNAO KAMIYA(1)
 (51) Int. Cl. C09D5 08

PURPOSE: To obtain the title compsn. with remarkably improved corrosion preventing characteristics by incorporating a resin as a matrix, a condensed phosphate compd. and a specified amt. of a ferrite powder.

CONSTITUTION: A resin (e.g. an epoxy resin) as a matrix, a condensed phosphate compd. (e.g. aluminum tripolyphosphate) and 0.5-3.0 pts.wt. ferrite powder (e.g. iron ferrite powder) based on 1 pt.wt. condensed phosphate compd. are compounded together.

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平3-95276

⑬ Int. Cl.⁹ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)4月19日
C 09 D 5/03 P N S A 7038-4 J
127/12 P N L B 7038-4 J
133/00
167/02 P L A 8933-4 J
審査請求 未請求 請求項の数 13 (全37頁)

⑮ 発明の名称 熱硬化性粉体塗料組成物

⑯ 特 願 平2-151340

⑰ 出 願 平2(1990)6月8日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)6月26日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-163171

㉑ 発 明 者 前 田 健 蔵 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町1591-10 コスモ戸塚リベ
ラヒルズB-106号
㉒ 発 明 者 片 桐 学 埼玉県浦和市太田窪3-7-8
㉓ 発 明 者 佐 川 千 明 東京都世田谷区奥沢8-26-25
㉔ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
㉕ 代 理 人 弁理士 内 山 充

発 明 要 約

1. 発明の名称 熱硬化性粉体塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A) (イ) フッ素樹脂100重量部に対し、(ロ) 常温で固体の数平均分子量1000~30000の架橋性反応基を有するポリエステル樹脂200~1000重量部を配合させた樹脂成分と、(B) 該樹脂成分の架橋性反応基と反応して架橋を形成しうる硬化剤とを含有して成る熱硬化性粉体塗料組成物。

2 (A) (イ) フッ素樹脂100重量部に対し、(ハ) 常温で固体の数平均分子量1000~20000の架橋性反応基を有するアクリル樹脂10~200重量部を配合させた樹脂成分と、(B) 該樹脂成分の架橋性反応基と反応して架橋を形成しうる硬化剤とを含有して成る熱硬化性粉体塗料組成物。

3 (A) (イ) フッ素樹脂100重量部に対し、(ロ) 常温で固体の数平均分子量1000~

30000の架橋性反応基を有するポリエステル樹脂10~200重量部及び(ハ) 常温で固体の数平均分子量1000~20000の架橋性反応基を有するアクリル樹脂10~200重量部を配合させた樹脂成分と、(B) 該樹脂成分の架橋性反応基と反応して架橋を形成しうる硬化剤とを含有して成る熱硬化性粉体塗料組成物。

4 フッ素樹脂が、フッ素含有量10重量%以上、テトラヒドロフラン中温度30℃で測定される固有粘度0.05~2dl/g、ガラス転移温度30~120℃及び加熱減量5%以下のフルオロオレフィン単位と架橋性反応基とを有する含フッ素共重合体である請求項1、2又は3記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

5 フッ素樹脂が、融点60~170℃及びフッ素含有量10重量%以上の熱可塑性フッ素樹脂である請求項1、2又は3記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

6 架橋性反応基を有するポリエステル樹脂が水酸基価10~200mgKOH/gの水酸基含有ポリ

エステル樹脂である請求項1、3、4又は5記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

1 架橋性反応基を有するポリエステル樹脂が酸価10～200mgKOH/gのカルボキシル基含有ポリエステル樹脂である請求項1、3、4又は5記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

1 架橋性反応基を有するポリエステル樹脂が水酸基価10～100mgKOH/g、酸価10～100mgKOH/gの水酸基及びカルボキシル基含有ポリエステル樹脂である請求項1、3、4又は5記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

1 架橋性反応基を有するアクリル樹脂が水酸基価10～200mgKOH/gの水酸基含有アクリル樹脂である請求項2、3、4又は5記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

10 架橋性反応基を有するアクリル樹脂が酸価10～200mgKOH/gのカルボキシル基含有アクリル樹脂である請求項2、3、4又は5記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

11 架橋性反応基を有するアクリル樹脂が水酸

基価10～100mgKOH/g、酸価10～100mgKOH/gの水酸基及びカルボキシル基含有アクリル樹脂である請求項2、3、4又は5記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

11 架橋性反応基を有するアクリル樹脂がグリシジル当量250～1500g/eqのグリシジル基含有アクリル樹脂である請求項2、3、4又は5記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

11 架橋性反応基を有するアクリル樹脂が水酸基価10～100mgKOH/g、グリシジル当量250～1500g/eqの水酸基及びグリシジル基含有アクリル樹脂である請求項2、3、4又は5記載の熱硬化性粉体塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な熱硬化性粉体塗料組成物、さらに詳しくは、顔料分散性、塗装作業性に優れ、かつ耐衝撃性、耐候性、耐食性、リコート性、厚膜での外観などに優れた塗膜を形成しうる熱硬化性粉体塗料組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

近年、粉体塗料は無公害、省資源、省力化などの長所を有することから、金属塗装全般に広く使用されており、特に、耐食性が要求される橋梁、高層、門扉、フェンス、家庭用サイディング材などの道路建築資材、あるいは自動車の車体や部品、家電製品などに広く用いられている。

このような粉体塗料に用いられる粉体塗料としては、例えばエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体から成る熱可塑性フッ素樹脂系粉体塗料（特開昭61-181567号公報、特開昭61-181571号公報、特開昭61-181572号公報）、架橋性反応基を有する含フッ素共重合体及び硬化剤から成る熱硬化性粉体塗料（特開平1-103670号公報）、ブロックイソシアネート化合物、トリグリシジルイソシアネレートなどを硬化剤とするポリエステル樹脂系熱硬化性粉体塗料及び二塩基酸を硬化剤とするグリシジル基を含有するアクリル樹脂系熱硬化性粉体塗料などが知られている（「粉体と工業」第

2月号、第33～42ページ（1984年））。

しかしながら、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体から成る熱可塑性フッ素樹脂系粉体塗料は、耐候性は良好であるものの、顔料分散性や素材との密着性が悪く、しかも塗装する場合、該フッ素樹脂の融点以上の高い温度に加熱する必要があるため、塗装作業性に劣る上、多量の熱エネルギーの消費を免れないなどの欠点を有している。

また、架橋性反応基を有する含フッ素共重合体及び硬化剤から成る熱硬化性粉体塗料は、耐食性、リコート性、厚膜での外観に劣るという欠点を有している。

一方、ポリエステル樹脂系粉体塗料やアクリル樹脂系粉体塗料においては、前記のようなフッ素樹脂系粉体塗料における欠点はないものの、耐候性が十分ではないという欠点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、このような従来の粉体塗料が有する欠点を克服し、顔料分散性や素材との密着性が良好であり、かつ耐衝撃性、耐食性、リコート性、

厚膜での外観などに優れた塗膜を形成しうる上、塗膜作業性の改善された新規な熱硬化性粉体塗料組成物を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する熱硬化性粉体塗料組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、フッ素樹脂に、架橋性反応基を有するポリエステル樹脂及び／又は架橋性反応基を有するアクリル樹脂を所定の割合で配合させた樹脂成分と特定の硬化剤とを含有する組成物により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A) (イ) フッ素樹脂100重量部に対して、(ロ) 常温で固体の数平均分子量10000～30000の架橋性反応基を有するポリエステル樹脂200～1000重量部を、又は(ハ) 常温で固体の数平均分子量10000～20000の架橋性反応基を有するアクリル樹脂10～200重量部を、又は前記(ロ)

成分のポリエステル樹脂10～200重量部及び前記(ハ)成分のアクリル樹脂10～200重量部を配合させた樹脂成分と、(B) 該樹脂成分の架橋性反応基と反応して架橋を形成しうる硬化剤とを含有して成る熱硬化性粉体塗料組成物を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物においては、(A)成分として、(イ) フッ素樹脂と(ロ) ポリエステル樹脂及び／又は(ハ) アクリル樹脂との混合物から成る樹脂成分が用いられる。

前記(イ)成分のフッ素樹脂としては、例えばフッ素含有量10重量%以上テトラヒドロフラン中温度30℃で測定される固有粘度0.05～2dl/g、ガラス転移温度30～120℃及び加熱減量5%以下のフルオロオレフィン単位と架橋性反応基を有する含フッ素共重合体、あるいは融点が60～170℃で、フッ素含有量が20重量%以上である熱可塑性フッ素樹脂が好ましく用いられる。

前者の架橋性反応基を有する含フッ素共重合体は、フルオロオレフィン単位と架橋性反応基を有する単位とを必須単位として含有する共重合体であって、該フルオロオレフィン単位を形成する単量体としては、例えばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレンなどが挙げられ、塗膜に要求される性状、共重合成分や併用されるポリエステル樹脂やアクリル樹脂の種類などに応じて適宜選択することができる。これらのフルオロオレフィンには1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

該含フッ素共重合体の架橋性反応基としては例えば水酸基、カルボキシ基、グリシジル基、臭素やヨウ素などの活性ハロゲン、イソシアネート基などが挙げられる。

このような架橋性反応基を該共重合体に導入する方法としては、例えば架橋性反応基を有する単量体を共重合させる方法、共重合体の一部

を分解させる方法及び共重合体の官能基に架橋性反応基を与える化合物を反応させる方法などが挙げられる。

前記架橋性反応基を有する単量体としては、水酸基又は水酸基に交換されうる基、カルボキシ基、グリシジル基、活性ハロゲン基、イソシアネート基などを有し、かつフルオロオレフィンと共重合可能な二重結合を有する単量体などが好ましく用いられる。水酸基又は水酸基に交換されうる基を有する前記単量体としては、例えばヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシクロヘキシルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル類、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ市草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシクロヘキサカルボン酸ビニルなどのヒドロキシアルキルカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類、

ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシプロピルアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル、ヒドロキシイソブチルアリルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルアリルエーテルなどのヒドロキシアルキルアリルエーテル類、ヒドロキシエチルアリルエステル、ヒドロキシプロピルアリルエステル、ヒドロキシブチルアリルエステル、ヒドロキシイソブチルアリルエステル、ヒドロキシシクロヘキシルアリルエステルなどのヒドロキシアルキルアリルエステル類、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などや、これらの部分的にフッ素置換された化合物などが挙げられるが、これらの中で、フルオロオレフィンとの共重合性から、ビニル系及びアリル系化合物が好ましい。また、これらの水酸基含有単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。一方カルボキシル

に直接硬化反応において、エステル交換反応で架橋結合を形成させることもできる。

共重合体の官能基に架橋性反応基を与える化合物を反応させる方法としては、例えば水酸基含有共重合体に無水コハク酸などの二価カルボン酸無水物を反応させることによりカルボキシル基を導入する方法などを好ましく挙げることができる。

また、前記架橋性反応部位を与える単量体としては、フルオロオレフィンとの共重合性から特に、ビニル系及びアリル系の化合物が好適である。

また、この含フッ素共重合体には、前記2種の単位の他に、含フッ素共重合体の融点又はガラス転移点を下げ、塗膜作業性をさらに向上させる目的や、塗膜に適当な硬度、可とう性、光沢などの物性を付与するなどの目的で、必要に応じ、前記2種の成分と共重合可能な単量体を含有させてもよい。

このような単量体としては、フルオロオレフィンと共重合可能な程度に活性な不飽和基を有し、塗膜の附着力を著しく損なわないものが好ましく、

基を有する前記単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、カルボキシルアルキルアリルエーテルなどが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、グリシジル基を有する前記単量体としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテルなどが、活性ハロゲン基を有する前記単量体としては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが、イソシアネート基を有する前記単量体としては、例えばビニルイソシアネート、イソシアネートエチルアクリレートなどが挙げられ、これらの単量体は1種用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

また、共重合体の一部を分解させる方法としては、例えば重合後加水分解可能なエステル基を有する単量体を共重合させたのち、共重合体を加水分解することにより、共重合体中にカルボキシル基を生成させる方法が挙げられる。

また、このようにエステルの加水分解を行わず

通常エチレン性不飽和化合物、例えば、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどのアルキルカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類、エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテルなどのアルキルアリルエーテル類、エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステルなどのアルキルアリルエステル類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのアルケン類、アクリル類、メタクリル酸又はエチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルメタク

リレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のエステル類など、またこれらの部分的にフッ素置換された化合物などが挙げられるが、これらの中でフルオロオレフィンとの共重合性の優れるビニル系化合物、アリル系化合物及びアルケン類が好適である。これらの共重合体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、ビニル系、アリル系のアルキルエステルあるいはアルキルエーテルを用いる場合、アルキル基は炭素数2~10程度の直鎖状、分枝状又は脂環式のものが好ましい。

本発明の熱硬化性粉体塗料組成物に用いられる含フッ素共重合体はフッ素含有量が10重量%以上であることが必要である。通常は、このフッ素含有量は含フッ素共重合体中のフルオロオレフィン単位の組成割合によって決まるが、いったん該共重合体を製造してからポリマー反応によりこの

含有量を増減させることもできる。

このフッ素含有量が10重量%未満では十分な耐侯性を有する塗膜が得られにくい。好ましいフッ素含有量は、塗膜の耐侯性や塗装作業性などの総合的性能バランスの点から、15~72重量%の範囲で選ばれる。

また、本発明に用いるフッ素共重合体は、フッ素含有量が10重量%以上であり、かつフルオロオレフィン単位を70~30モル%の範囲で含有するものを特に好ましく使用することができる。これは、フルオロオレフィン単位が30モル%以上になると耐侯性がさらに顕著に向上し、また、フルオロオレフィン単位が70モル%以下においては、含フッ素共重合体が非結晶性になりやすく、すなわち含フッ素共重合体が結晶になりにくいいため、密着性がよく、均一で平滑な表面を有する塗膜を形成しやすくなる上、塗料の焼付時に高温が不要になるからである。

架橋性反応基として水酸基を有する含フッ素共重合体の場合、その水酸基価は1~200

mgKOH/g、好ましくは20~140mgKOH/gの範囲にあることが望ましい。この水酸基価が1mgKOH/g未満では、架橋が不十分となって、所望物性を有する塗膜が得られないおそれがあるし、200mgKOH/gを超えると架橋密度が高くなりすぎて、塗膜の可とう性が低下するようになる。

該含フッ素共重合体は、テトラヒドロフラン中温度30℃で測定される固有粘度が0.05~2dl/gの範囲にあることが必要である。この固有粘度が0.05dl/g未満では固体となりにくく、粉体塗料組成物として使用できなくなることがあるし、2dl/gを超えると軟化点が高くなりすぎて、塗膜のフロー性が低下するようになる。

また、該含フッ素共重合体のガラス転移温度は30~120℃、好ましくは35~100℃の範囲にあることが必要である。該ガラス転移温度が30℃未満の場合は固体となりにくく熱硬化性粉体塗料組成物として使用できないことがあるし、120℃を超えると軟化点が高くなりすぎて、塗

膜のフロー性が悪くなる。

なお、含フッ素共重合体として結晶性の重合体を用いることは、焼付時に高温を必要とするため、好ましいとはいえないが、結晶性重合体を用いる場合には、融点が200℃以下のものが好ましい。

前記含フッ素共重合体は、従来公知の方法により製造することができる。例えば触媒の存在下あるいは非存在下に、所定割合のモノマー混合物に重合開始剤を作用させることにより重合することができる。重合形式としては、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれの形式によっても製造することができる。

本発明においては、該含フッ素共重合体は粉末化して使用される。このような粉末状含フッ素共重合体を得る方法としては、重合形式に応じて適切な方法を選ぶことができる。例えば乳化重合や懸濁重合によって含フッ素共重合体を得た場合は、重合液から分散媒を、通常減圧度10mmHg以下、温度50~100℃の条件で留去させたのち、残

ンマーミル型などの粉碎機により粉碎することによって、製造することができる。また溶媒重合により得た場合には、重合液中の溶媒を留去させるか、重合体を溶解しない溶媒中に投入して含フッ素共重合体を析出させ、溶媒を留去させたのち、固形分を粉碎することにより、製造することができる。

本発明の熱硬化性粉体塗料組成物に用いる前記含フッ素共重合体は、粉末化して使用されるが、かかる粉末は、溶媒（以下、分散媒を含む意味で使用する）の残存量（加熱減量）が5%以下であることが必要である。含フッ素共重合体粉末中に多量に溶媒が残存する場合は、粉体塗料の貯蔵安定性が悪く、また、粉体塗料の剥付け、硬化後に、塗膜に発泡、ふくれ、ピンホールなどが生じやすくなるため好ましくない。特に、溶媒残存量が2%以下であることが好ましい。

一方、熱可塑性フッ素樹脂を、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物に用いる場合には、該熱可塑性フッ素樹脂としては、融点が60～170℃

が10～200mgKOH/gの範囲にあるものが好ましく、この酸価が10mgKOH/g未満では架橋密度が低いため、十分な塗膜物性が得られないおそれがあるし、200mgKOH/gを超えると塗膜は硬く、脆いものになる傾向がみられる。

また、水酸基及びカルボキシル基を有するポリエステル樹脂の場合には、水酸基価が10～100mgKOH/gの範囲にあり、かつ酸価が10～100mgKOH/gの範囲にあるものが好ましく、この水酸基価が10mgKOH/g未満で、かつ酸価が10mgKOH/g未満では架橋密度が低いため、十分な塗膜物性が得られないおそれがあるし、水酸基価及び酸価が共に100mgKOH/gを超えると塗膜は硬く、脆いものになる傾向がみられる。

このようなポリエステル樹脂としては、例えばテレフタル酸を主体とするポリエステル形成可能なカルボン酸と、エチレングリコールを主体とする多価アルコールとの縮合物などが好ましく用いられる。該カルボン酸成分としては、例えば、フ

で、かつフッ素含有量が10重量%以上のものが用いられる。このような熱可塑性フッ素樹脂の市販品としては、例えばカイナ-500、ADS、SL（以上、ペンウォルト社製、商品名）、VT-100（ダイキン工業（株）製、商品名）などが挙げられる。

本発明組成物において、前記（イ）成分のフッ素樹脂と組み合わせて用いられる（ロ）成分のポリエステル樹脂は、常温で固体であって、数平均分子量が1000～30000の範囲にあり、かつ架橋性反応基を有することが必要である。該架橋性反応基としては、例えば水酸基やカルボキシル基などが挙げられる。水酸基を有するポリエステル樹脂の場合には、水酸基価が10～200mgKOH/gの範囲にあるものが好ましく、この水酸基価が10mgKOH/g未満では架橋密度が低いため、十分な塗膜物性が得られないおそれがあるし、200mgKOH/gを超えると塗膜は硬く、脆いものになる傾向がみられる。また、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂の場合には、酸価

タル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びそれらの無水物や、テレフタル酸、イソフタル酸、メチルテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、フマル酸、 β -オキシプロピオン酸、シュウ酸、グルタル酸などが挙げられる。これらのカルボン酸は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2'-ジエチルプロパンジオール、シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリットなどが挙げられる。これらの多価アルコールは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

このようなポリエステル樹脂としては、例えば市販品として、エステルレジンER-6640、ER-6650、ER-6680、ER-8105、ER-8107（以上、日本エス

テル(株)製、商品名)、ファインディックM-8020、M-8075、M-8500、M-8520、M-8900、A-239-J、A-239-X〔以上、大日本インキ化学工業(株)製、商品名)、ユビカコートGV-100、GV-150、GV-230〔以上、日本ユビカ(株)製)、ウララックP-2065、P-2400、P-3500、P-5000〔以上DSM社製、商品名〕などを挙げることができる。

一方、(ハ)成分のアクリル樹脂は、常温で固体であって、数平均分子量が1000~20000の範囲にあり、かつ架橋性反応基を有することが必要である。該架橋性反応基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、グリシジル基などが挙げられる。水酸基を有するアクリル樹脂の場合には、水酸基価が10~200mgKOH/gの範囲にあるものが好ましく、この水酸基価が10mgKOH/g未満では架橋密度が低いため、十分な塗膜物性が得られないおそれがあるし、200mgKOH/gを超えると塗膜は硬く、脆いものにな

おそれがあるし、1500g/eqを超えると架橋密度が低いため、十分な塗膜物性が得られないおそれがある。

さらに、水酸基及びグリシジル基を有するアクリル樹脂の場合には、水酸基価が10~100mgKOH/gで、かつグリシジル当量が250~1500g/eqの範囲にあるものが好ましく、この水酸基価が10mgKOH/g未満で、かつグリシジル当量が1500g/eqを超えると架橋密度が低いため、十分な塗膜物性が得られないおそれがあるし、水酸基価が100mgKOH/gを超え、かつグリシジル当量が250g/eq未満では塗膜は硬く、脆いものになる傾向がみられる。

このようなアクリル樹脂を構成する架橋性反応基を有する単量体としては、水酸基又は水酸基に置換せられる基、カルボキシル基、グリシジル基などを有し、かつ共重合可能な二重結合を有する単量体などが好ましく用いられる。

水酸基又は水酸基に置換せられる基を有する前記単量体としては、例えばヒドロキシエチルビニ

ル傾向がみられる。カルボキシル基を有するアクリル樹脂の場合には、酸価が10~200mgKOH/gの範囲にあるものが好ましく、この酸価が10mgKOH/g未満では架橋密度が低いため、十分な塗膜物性が得られないおそれがあるし、200mgKOH/gを超えると塗膜は硬く、脆いものになる傾向がみられる。また、水酸基及びカルボキシル基を有するアクリル樹脂の場合には、水酸基価が10~100mgKOH/gで、かつ酸価が10~100mgKOH/gの範囲にあるものが好ましく、この水酸基価が10mgKOH/g未満で、かつ酸価が10mgKOH/g未満では架橋密度が低いため、十分な塗膜物性が得られないおそれがあるし、水酸基価及び酸価が100mgKOH/gを超えると塗膜は硬く、脆いものになる傾向がみられる。一方、グリシジル基を有するアクリル樹脂の場合には、グリシジル当量が250~1500mgKOH/gの範囲にあるものが好ましく、このグリシジル当量が250g/eq未満では架橋密度が高くなりすぎて塗膜は硬く、脆いものになるお

ルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル類、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸ビニルなどのヒドロキシアルキルカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類、ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシプロピルアリルエーテル、ヒドロキシイソブチルアリルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルアリルエーテルなどのヒドロキシアルキルアリルエーテル類、ヒドロキシエチルアリルエステル、ヒドロキシプロピルアリルエステル、ヒドロキシイソブチルアリルエステル、ヒドロキシシクロヘキシルアリルエステルなどのヒドロキシアルキルアリルエステル類、2-ヒドロキシエチルアクリレー

ト、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、カルボキシ基を有する前記単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、カルボキシアリルエーテルなどが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。さらにグリシジル基を有する前記単量体としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルアクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレートなどが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの架橋性反応基を有する単量体と他の共重合可能な単量体とを共重合させることにより、該アクリル樹脂を得ることができる。この共重合

ト、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のエステル類、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン又はその誘導体、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ハロゲン含有ビニル単量体、ケイ素含有ビニル単量体、エチレンなどが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、ビニル系、アリル系のアルキルエステルあるいはアルキルエーテルを用いる場合、アルキル基は炭素数2~10程度の直鎖状、分枝状又は環状のものが好ましい。

本発明組成物における(ハ)成分のアクリル樹脂は、従来公知の懸濁重合法、溶液重合法などにより、通常の重合開始剤の存在下、前記単量体を共重合させることによって製造することができる。

前記重合開始剤としては、例えば、 α,α' -アゾビスイソプロパチロニトリル、 α,α' -アゾビスイ

可能な単量体としては、例えばエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどのアルキルカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類、エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテルなどのアルキルアリルエーテル類、エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステルなどのアルキルアリルエステル類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのアルケン類、アクリル類、メタクリル酸又はエチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルメタクリレー

ソパレロニトリル、ラウロイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、 t -ブチルペルオキシベンゾエート、ジ- t -ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 t -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが挙げられる。

また、反応条件によっては、ラウリルメルカプタンや四塩化炭素などの連鎖移動剤を分子量調節の目的で用いることもできる。

前記懸濁重合法により得られるアクリル樹脂は、水洗後乾燥して用いるのが好ましく、また溶液重合法により得られるアクリル樹脂は、水、メタノール、脂肪族炭化水素などに投入して溶液を除去分離したのち、乾燥して用いるのが好ましい。

このようなアクリル樹脂としては、例えば、ジョンクリル587、ジョンクリル67、ジョンクリル683、ジョンクリル586、ジョンクリルSCX-815B、ジョンクリルSCX-817C、ジョンクリル800、ジョンクリルSCX-802〔以上、SCジョンソン社製、商品名〕、アルタテックスPD-6200、PD-

6300、PD-7100、PO-7210、PD-7310〔以上、三井東圧(株)製、商品名〕、ファインディックA-207S、A-223S、A-224S、A-229、A-229-40、A-229-30、A-244、A-241〔以上、大日本インキ化学工業(株)製、商品名〕などを挙げることができる。

本発明組成物においては、(イ)成分のフッ素樹脂100重量部に対して、(ロ)成分のポリエステル樹脂を200~1000重量部の割合で配合するか、又は(ハ)成分のアクリル樹脂を10~200重量部の割合で配合するか、あるいは(ロ)成分のポリエステル樹脂を10~200重量部及び(ハ)成分のアクリル樹脂を10~200重量部の割合で配合することが必要である。(ロ)成分のポリエステル樹脂を単独で用いる場合、その配合量が200重量部未満では硬化塗膜の耐食性が不十分であるし、1000重量部を超えると硬化塗膜の耐食性が低下する。また、(ハ)成分のアクリル樹脂を単独で用いる場合、その配

合量が10重量部未満ではリコート性、厚膜での外観が劣るし、200重量部を超えると硬化塗膜の耐食性が低下する。さらに、(ロ)成分のポリエステル樹脂と(ハ)成分のアクリル樹脂を併用する場合、この2つの樹脂の配合量がともに又は一方が10重量部未満では耐食性、リコート性、厚膜での外観が劣るし、ともに又は一方が200重量部を超えると硬化塗膜の耐食性が低下する。

本発明組成物において、(B)成分として用いられる硬化剤は、前記(A)樹脂成分の架橋性反応基と反応して、架橋を形成しうるものであることが必要である。このような硬化剤としては、例えばブロックイソシアネート化合物、具体的にはイソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物、あるいはこれらの二量体、三量体やトリメチロールプロパンなどの多価アルコールで変性したポリイソシアネート化合物などのイ

ソシアネート基をε-カプロラクタム、フェノール、ベンジルアルコール、メチルエチルケトキシムなどのブロック化剤でブロックした化合物、さらにはフマル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族二塩基酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物、メラミン樹脂、テレフタル酸ジグリシジルエステル、パラオキシ安息香酸ジグリシジルエステル、トリグリシジリイソシアヌレート、スピログリコールジグリシジルエーテル、ヒダントイン化合物、脂肪族エポキシ樹脂、1,4-ビス-2'-ヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、スチレン-アリルアルコール共重合体、スピログリコール、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどが挙げられるが、これらの中で室温で固体の化合物が好適である。

本発明組成物においては、前記(A)樹脂成分とこれらの硬化剤との使用割合は、通常重量比40:60ないし98:2、好ましくは50:

50ないし97:3の範囲で選ばれる。

本発明の熱硬化性粉体塗料組成物には、所望に応じ通常塗料組成物に使用される添加剤を第三成分として配合することができる。このような添加剤としては、例えば二酸化チタン、ベンガラ、黄色酸化鉄、カーボンブラックなどの無機顔料やフクロシアニンブルー、フクロシアニングリーン、キナクリドン系赤色顔料、イソインドリノン系黄色顔料などの有機顔料などの着色顔料、タルク、シリカ、炭酸カルシウムなどの体質顔料、アルミ粉やステンレス粉などの金属粉、エポキシ樹脂やポリアミドなどの合成樹脂、さらにはレベリング剤、紫外線吸収剤、熱劣化防止剤、発泡防止剤などを挙げることができる。これらの添加剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

さらに、本発明においては、所望により用いられる前記第三成分を、前記(A)樹脂成分及び/又は(B)硬化剤に予め配合しておいてもよい。

本発明組成物の調製方法については特に制限は

なく、従来熱硬化性粉体塗料の製造において慣用されている方法を用いることができる。

このようにして得られた熱硬化性粉体塗料組成物は $400\mu\text{m}$ 以下の粒径を有し、鉄、アルミ、銅、亜鉛あるいはこれらの合金類、例えば不銹鋼、真ちゅうなどの金属に、例えば、市販の静電粉体塗装機、旋動浸漬装置などによって均一に塗装されたのち、熱風炉、赤外炉、誘電加熱炉などで焼付けして良好な塗膜を形成することができる。

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、塗膜の物性は次に示す方法に従って求めた。

(1) 塗膜外観

塗装板に蛍光灯をあて、塗膜の凹凸感で判定した。

良好：凹凸感が少ない

不良：凹凸感が激しい

幅 12mm のセロハン粘着テープを完全に密着させたのち、ただちにテープの一端を塗膜面に直角に保ちながら、瞬間的に引き離し、ごぼん目の残数を求め、 $x/100$ (x はごぼん目の残数) で表わした。

(6) 耐熱性

JIS D-0205 7.6に準拠して、促進耐熱性試験方法のサンシャインカーボンウェザーメーターにより評価した。

非常に良好：ほとんど変化が認められない

(光沢保持率が85以上)

良 好：わずかに変化が認められる

(光沢保持率が60以上85未満)

不 良：激しく変化が認められる

(光沢保持率が60未満)

(7) 耐食性

5重量%食塩水 (35°C) をクロスカットを入れた塗板に吹き付けて、カット部からのふくれやはがれを観察した。

(2) 光沢度

JIS K-5400 7.6 (1990年)

に準拠して、60度鏡面光沢度を求めた。

(3) 耐衝撃性

JIS K-5400 8.3.2 (1990年)

に準拠して、 $1/2$ インチφ荷重500g、高さ50cmの条件でデュポン衝撃変形試験により評価した。

良好：塗膜にわれやはがれが認められない

不良：塗膜にわれやはがれが認められる

(4) 可とう性

JIS K-5400 8.2.1 (1990年)

エリクセン試験により、7mm押し出して塗膜のわれやはがれを調べ評価した。

良好：塗膜にわれやはがれが認められない

不良：塗膜にわれやはがれが認められる

(5) 密着性

JIS D-0202 4.15 (1988年)

に準拠して、ごぼん目試験法により求めた。

すなわち、1mmのごぼん目100個を作り、

(8) 厚膜での塗膜外観性

190°C で20分間焼き付けて塗膜厚 $90\mu\text{m}$ の塗膜を作成し、その塗装板に蛍光灯をあて、塗膜の鮮映性で判定した。

良好：鮮映性がある

不良：鮮映性がない

(9) リコート性

190°C で20分間焼き付けて膜厚 $40\mu\text{m}$ の塗膜を作成し、さらに同一粉体塗料を静電塗装し、 190°C で20分間焼き付けて、合計 $80\mu\text{m}$ の塗膜を作成し、その塗装板に、JIS D-0202 8.12に準拠して、ごぼん目試験法により前記(5)と同じ密着性試験を行い、評価した。

製造例1

内容積300ccのステンレス製攪拌機付耐圧反応器に、 t -ブタノール 157g 、シクロヘキシルビニルエーテル ($c\text{-HxVE}$) 16g 、イソブチルビニルエーテル ($i\text{sobVE}$) 9g 、ヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE) 25

g、炭酸カリウム1g及びアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.07gを仕込み、液体窒素による固相脱気により溶存空気を除去した。

次いで、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)50gを導入し徐々に昇温し、温度65℃に維持しながら攪拌下で反応を続け、10時間後に反応器を水冷して反応を停止させたのち、室温まで冷却後、未反応モノマーを抜き出し、反応器を開放した。

次に60℃に加熱し、1mmHgの減圧下で24時間かけて分散媒を除去したのち、固体残渣を衝撃式ハンマーミルで粉碎し、含フッ素共重合体(A-1)を得た。

得られた含フッ素共重合体(A-1)の水酸基価は120mgKOH/g、ガラス転移温度45℃、加熱減量2%以下、テトラヒドロフラン中で温度30℃で測定される固有粘度[η]は0.21dl/gであった。

また、分析の結果、共重合体組成は、モノマー組成にほぼ一致していた。

体(A-6)粉末を得た。この共重合体は、酸価を示し、カルボン酸基が共重合体に導入されていることを示した。

得られた含フッ素共重合体(A-6)の水酸基価、酸価、ガラス転移温度、加熱減量、固有粘度を第1表に示す。

(以下余白)

製造例2～5

各製造例毎に第1表に示した組成割合のモノマー混合物を、製造例1と同様の方法で重合した。

ただし、1-ブタノール及びAIBNの量はそれぞれの配合条件により適宜変更することにより、第1表記載の含フッ素共重合体を得た。

得られた含フッ素共重合体(A-2～5)の水酸基価、ガラス転移温度、加熱減量、固有粘度を第1表に併記した。

製造例6

製造例1～5と同様にして第1表に示した組成割合のモノマー混合物を重合して得られた重合体100重量部をキシレン100重量部中に溶解し、これに無水コハク酸0.9重量部及びトリエチルベンジルアンモニウムクロライド0.05重量部を加えて、攪拌機付四つ口フラスコ中で100℃に加熱し、3時間攪拌を続けたのち、冷却した。次に、温度60℃に加熱し、1mmHgの減圧下で24時間かけて分散媒を除去したのち、固体残渣を衝撃式ハンマーミルで粉碎し、含フッ素共重合

第 1 表

製 造 例		1	2	3	4	5	6
モノマー組成 (g)	CTFE	50	51	-	48	54	53
	TFE ¹⁾	-	-	45	-	-	-
	C-HxVE	16	28	45	32	23	17
	EVE ²⁾	-	10	-	-	13	10
	IsoBVE	9	-	-	-	-	9
	HBVE	25	11	10	20	5	11
	酢酸ビニル	-	-	-	-	5	-
	計	100	100	100	100	100	100
ポリマー物性	水酸基価 (mgKOH/g)	120	55	50	94	26	46
	酸 価 (mgKOH/g)	-	-	-	-	-	5
	ガラス転移温度(°C)	45	48	35	50	35	45
	加熱減量(%) ³⁾	<2	<2	<2	<2	<2	<2
	[η] ⁴⁾	0.21	0.21	0.33	0.25	0.22	0.26
含フッ素共重合体(略称)		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
含フッ素共重合体の架橋 反応性基間の平均分子量		468	1020	1122	597	2158	1100

注 1) TFE: テトラフルオロエチレン

2) EVE: エチルビニルエーテル

3) JIS K-5400 8.3により測定

4) [η]: テトラヒドロフラン中30°Cで測定される固有粘度

製造例 7

内容積300ccのスチレン製攪拌機付耐圧反応器に、 α -ブタノール157g、シクロヘキシルビニルエーテル(C-HxVE)18g、イソブチルビニルエーテル(IsoBVE)10g、グリシジルビニルエーテル(GVE)20g、炭酸カリウム1g及びアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.07gを仕込み、液体窒素による固化脱気により溶存空気を除去したのち、CTFE52g、CHxVE28g、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)20gを導入し徐々に昇温した。そして、温度65°Cに維持して、攪拌下で反応を続け、10時間後に反応器を水冷して反応を停止させたのち、室温まで冷却後、未反応モノマーを抜き出し、反応器を開放した。

次いで、この重合体100重量部をキシレン100重量部中に溶解し、これに無水コハク酸3.6重量部及びトリエチルベンジルアンモニウムクロライド0.05重量部を加えて、攪拌機付四つ口フラスコ中で100°Cに加熱し、3時間攪

拌を続けたのち、冷却した。次に、温度60°Cに加熱し、1mmHgの減圧下で24時間かけて分散媒を除去したのち、衝撃式ハンマーミルで粉碎し、含フッ素共重合体(A-7)粉末を得た。

得られた含フッ素共重合体(A-7)の酸価は19.5mgKOH/g、ガラス転移温度47°C、加熱減量2%以下、テトラヒドロフラン中で温度30°Cで測定される固有粘度[η]は0.21dl/gであった。

製造例 8~10

製造例7と同様にして第2表に示した組成割合のモノマー混合物を重合し、次いで、無水コハク酸の付加反応を行って、それぞれカルボキシル基を含有する含フッ素共重合体を得た。

ただし、それぞれの重合について α -ブタノール及びAIBNの量は配合条件により適宜変更した。得られた含フッ素共重合体A-8~10の酸価、ガラス転移温度、加熱減量、固有粘度を第2表に併記した。

第 2 表

製 造 例		7	8	9	10
重合時モノマー組成 (g)	CTFE	52	55	48	51
	CH ₂ VE	28	15	-	-
	EVE ¹⁾	-	10	-	10
	HBVE	20	-	15	25
	isoBVE	-	5	12	14
	isoPVE ²⁾	-	10	15	-
	VA ³⁾	-	5	10	-
	計	100	100	100	100
変性反応(g)	無水コハク酸	3.6	1.8	0.9	5.0
ポリマー物性	酸価(mgIOL/g)	19.5	10	5	26.7
	ガラス転移温度(°C)	47	42	36	37
	加熱減量(%)	<2	<2	<2	<2
	[η]	0.21	0.16	0.23	0.24
含フッ素共重合体 (略称)		A-7	A-8	A-9	A-10
含フッ素共重合体の架橋 反応性基間の平均分子量		2877	5610	11220	2101

注 1) EVE: エチルビニルエーテル

2) isoPVE: イソプロピルビニルエーテル

3) VA: ビニルアセテート

製造例 11

内容積 300cc のステンレス製攪拌機付耐圧反応器に、 α -ブタノール 157g、シクロヘキシルビニルエーテル (c-HxVE) 18g、イソブチルビニルエーテル (isoBVE) 10g、ヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE) 20g、炭酸カリウム 1g 及びアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.07g を仕込み、液体窒素による固化脱気により溶存空気を除去したのち、クロロトリフルオロエチレン (CTFE) 52g を導入し徐々に昇温した。そして、温度 65°C に維持して、攪拌下で反応を続け、10時間後に反応器を水冷して反応を停止させたのち、室温まで冷却後、未反応モノマーを抜き出し、反応器を開放した。

次に 60°C に加熱し、1mmHg の減圧下で 24 時間かけて、分散媒を除去したのち、衝撃式ハンマミルで粉砕し、含フッ素共重合体 (A-11) を得た。

得られた含フッ素共重合体 (A-11) のエポ

キシ当量は 500g / eq で、ガラス転移温度は 49°C、加熱減量 2% 以下、テトラヒドロフラン中で温度 30°C で測定される固有粘度 ($[\eta]$) は 0.19dl/g であった。

また、分析の結果、共重合体組成は、モノマー組成にほぼ一致していた。

製造例 12 ~ 14

各製造例毎に第 3 表に示した組成割合のモノマー混合物を、製造例 1 と同様の方法で重合した。

ただし、それぞれの重合について、 α -ブタノール及び AIBN の量は配合条件により適宜変更することにより、第 2 表記載の含フッ素共重合体を得た。

得られた含フッ素共重合体 A-12 ~ 14 のエポキシ当量、ガラス転移温度、加熱減量、固有粘度を第 3 表に併記した。

(以下余白)

第 3 表

製 造 例		1 1	1 2	1 3	1 4
モノマー組成 (g)	CTFE	5 2	5 5	4 8	3 0
	TFE ¹⁾	-	-	-	2 1
	CH ₂ VE	1 8	3 5	3 2	2 0
	EVE ²⁾	-	-	1 5	-
	IsoBVE	1 0	-	-	1 4
	VA ³⁾	-	-	-	1 3
	GVE	2 0	1 0	-	2
	AGE ⁴⁾	-	-	5	-
	計	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
ポリマー物性	エポキシ当量(g/eq)	5 0 0	9 9 7	2 1 8 0	1 0 8 5 1
	ガラス転移温度(°C)	4 9	5 5	5 1	3 7
	加熱減量(%) ⁵⁾	< 2	< 2	< 2	< 2
	[η] ⁶⁾	0.1 9	0.2 0	0.1 5	0.2 4
含フッ素共重合体 (略称)		A-1 1	A-1 2	A-1 3	A-1 4

- 注 1) TFE: テトラフルオロエチレン
 2) EVE: エチルビニルエーテル
 3) VA: ビニルアセテート
 4) AGE: アリルグリシジルエーテル
 5) JIS K-5400 8.3. 加熱減量に基づく
 6) [η]: テトラヒドロフラン中30°Cで測定される固有粘度

製造例 15 ~ 39

温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素導入口を備えた反応器中に、まずキシレン60重量部を仕込み、反応器内の空気を窒素置換して加熱還流を行った。

次にこの反応器中に第4~6表に示す配合に基づき製造例15~39を構成する各単量体、重合開始剤を投入し、さらにキシレン30重量部及びイソプロパノール60重量部から成る混合物を第4~6表に示す時間で滴下した。この際第4表に示す製造例22、第5表に示す製造例31、第6表に示す製造例39においては、それぞれの表に示す各モノマーの合計量の半量を、予め反応器内に仕込み、次いで窒素置換し加熱還流後、残り半量をそれぞれの表に示す時間にわたって滴下した。

滴下終了後、さらに還流下で1時間保持したのち、冷却して1-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサエート0.5重量部を加え、90~110°Cで残存モノマーの重合を行い、その後2時間還流し重合を終了した。

その後溶剤を除去することにより、第4表に示す性質の固形の水酸基を含有するアクリル樹脂B-1~B-8、第5表に示す性質の固形のカルボキシル基を含有するアクリル樹脂B-9~B-17、第6表に示す性質の固形のカルボキシル基と水酸基を含有するアクリル樹脂B-18~B-25を得た。各単量体、滴下時間及びアクリル樹脂の性質を第4~6表に示す。

(以下省略)

第 4 表

製 造 例		15	16	17	18	19	20	21	22
モノマー組成 (重量部)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	4.0	11.6	27.8	41.7	1.2	51.0	27.8	27.8
	ブチルメタクリレート	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	10.0	20.0	20.0
	メチルメタクリレート	66.3	60.3	47.5	36.5	68.5	35.2	47.5	47.5
	ブチルアクリレート	9.7	8.1	4.7	1.8	10.3	3.8	4.7	4.7
重合開始剤 (重量部)	1-ブチルペルオキシ-2-エチル ヘキサエート	3.8	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	5.5	0.2
調 下 時 間 (分)		90	120	120	120	120	120	60	120
ポリマー物性	酸 価 (mgKOH/g)	0	0	0	0	0	0	0	0
	水酸基価 (mgKOH/g)	17	50	120	182	5	219	121	119
	数平均分子量	2300	4200	4000	3900	4400	4500	700	24000
	ガラス転移温度 ¹⁾ (°C)	61	60	58	59	63	60	58	61
アクリル樹脂 (略称)		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8

注 1) ガラス転移温度はDTA [(株)島津製作所製、商品名「サーマルアナライザー30型」]により測定した値である。

第 5 表

製 造 例		23	24	25	26	27	28	29	30	31
モノマー組成 (重量部)	メタクリル酸	3.1	7.7	12.3	21.5	29.1	0.8	32.2	12.3	12.3
	ブチルメタクリレート	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	10.0	20.0	20.0	20.0
	メチルメタクリレート	11.6	59.2	53.0	40.7	30.5	59.2	68.4	53.0	53.0
	ブチルアクリレート	3.1	13.1	14.7	17.8	20.4	13.1	10.8	14.7	14.7
重合開始剤 (重量部)	1-ブチルペルオキシ-2- エチルヘキサエート	3.8	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	5.5	0.2
調 下 時 間 (分)		90	120	120	120	120	120	120	60	120
ポリマー物性	酸 価 (mgKOH/g)	21	50	82	138	189	5	211	80	79
	水酸基価 (mgKOH/g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	数平均分子量	2400	4000	4300	4200	3900	4500	4300	800	25000
	ガラス転移温度 ¹⁾ (°C)	59	62	60	65	60	58	61	58	59
アクリル樹脂 (略称)		B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17

注 1) ガラス転移温度はDTA [(株)島津製作所製、商品名「サーマルアナライザー30型」]により測定した値である。

第 8 表

製 造 例		32	33	34	35	36	37	38	39
モノマー組成 (重量部)	アクリル酸	2.5	2.5	5.0	10.0	17.0	0.5	5.0	5.0
	メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル	9.5	18.5	9.5	4.5	1.0	30.5	9.5	9.5
	メタクリル酸メチル	59.5	52.5	59.0	55.5	52.0	45.0	59.0	59.0
	メタクリル酸ブチル	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	アクリル酸ブチル	8.5	6.5	6.5	10.0	10.0	4.0	6.5	6.5
重合開始剤 (重量部)	t-ブチルペルオキシ-2-エチル ヘキサエート	3.8	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	5.5	0.2
滴 下 時 間 (分)		90	120	120	120	120	120	60	120
ポリマー物性	酸 価 (mgKOH/g)	19	18	38	76	132	4	39	37
	水酸基価 (mgKOH/g)	41	78	42	18	5	137	43	41
	数平均分子量	2200	4400	4500	4500	4600	4300	800	23000
	ガラス転移温度 ¹⁾ (°C)	61	58	60	62	63	61	38	58
アクリル樹脂 (略称)		B-18	B-19	B-20	B-21	B-22	B-23	B-24	B-25

注 1) ガラス転移温度はDTA [(株)島津製作所製、商品名「サーマルアナライザー30型」]により測定した値である。

実施例1～21、比較例1～16

第7表、第8表に示した実施例1～21、比較例1～16の組成物全成分をドライブレンダー(三井化工機株式会社製、商品名ヘンシェルミキサー)により約1分間、均一に混合し、次いで実施例1～21、比較例1～8、10～16は、90～130℃の温度条件で、また比較例9は170℃の温度条件で押出混練機(ブス社製、商品名ブスコニーダーPR-46)を使用して熔融混練した。

次に実施例1～21、比較例1～5、9～16は10℃に冷却後、ハンマー式衝撃粉碎機で微粉砕し、また比較例6～8は液体窒素中で冷凍粉碎して微粉砕したのち、180メッシュの金網でろ過し、それぞれの粉体量を計量した。得られた粉体量を厚さ0.8mmのリン酸亜鉛処理を施した鉄板上に静電塗布を行い、第9表、第10表に示した条件で焼付けて、それぞれ第9表、第10表に示した膜厚の硬化塗膜を得た。得られた試験片の塗膜性能を第9表、第10表に示す。

第 7 表 - 1

			実 施 例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配 合 組 成 (重量部)	原料	二酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	ポリ エステル 樹脂	エステルレジンE-1650 ⁽¹⁾	46.5	49.3	49.3	52.8	47.6	38.8	40.8	46.3	-	-
		エステルレジンE-1660 ⁽²⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	46.5	-
		ファインディックM-1010 ⁽³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.6
		ファインディックM-1075 ⁽⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		エビカコートGT-100 ⁽⁵⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ファインディックA-119-J ⁽⁶⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A-102 ⁽⁷⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	フッ素 樹脂	A-1	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A-2	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
		A-3	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
		A-4	-	-	-	6	10	17	-	-	10	10
		A-5	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
		A-6	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
		カイナ-ADS ⁽⁸⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		カイナ-SL ⁽⁹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		カイナ-500 ⁽¹⁰⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		VT-100 ⁽¹¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	硬化剤	アダクトB-1110 ⁽¹²⁾	13.0	10.2	10.0	10.7	11.9	13.7	8.7	-	13.0	11.9
		クレランQ-1 ⁽¹³⁾	-	-	-	-	-	-	-	13.2	-	-
		無水ピロメリット酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ファインディックA-119-J ⁽¹⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加剤	モダフロー ⁽¹⁵⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	フッ素樹脂/ポリエステル樹脂		100/165	100/191	100/191	100/177	100/176	100/216	100/204	100/163	100/165	100/176

第 7 表 - 2

			実 施 例										
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
配 合 組 成 (重量部)	原料	二酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	ポ リ エ ス テ ル 樹 脂	エステルレジンEE-6650 ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	55.2	51.8	43.0	47.4	51.8	47.4
		エステルレジンEE-6660 ⁽²⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ファインディックM-8820 ⁽³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ファインディックM-8875 ⁽⁴⁾	43.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		エビカコートGT-100 ⁽⁵⁾	-	44.9	54.3	-	-	-	-	-	-	-	-
		ファインディックA-119-J ⁽⁶⁾	-	-	-	46.1	-	-	-	-	-	-	-
		A-102 ⁽⁷⁾	-	-	-	-	43.5	-	-	-	-	-	-
		A-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	フ ッ 素 樹 脂	A-4	10	10	10	10	10	-	-	-	-	-	-
		A-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		カイナ-ADS ⁽⁸⁾	-	-	-	-	-	6	10	20	-	-	-
		カイナ-SL ⁽⁹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-
		カイナ-500 ⁽¹⁰⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
		VT-100 ⁽¹¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
		硬化剤	アダクトB-1530 ⁽¹²⁾	16.0	14.6	-	8.0	16.0	8.3	7.7	6.5	7.1	7.7
	クレランQ-1 ⁽¹³⁾		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	無水ピロメリット酸		-	-	5.2	-	-	-	-	-	-	-	-
	ファインディックA-119-J ⁽¹⁴⁾		-	-	-	5.4	-	-	-	-	-	-	-
	添加剤	モダフロー ⁽¹⁵⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	フッ素樹脂/ポリエステル樹脂		100/437	100/448	100/543	100/461	100/435	100/317	100/318	100/215	100/316	100/518	100/316

特開平3-95276 (18)

注：

- 1) 商品名、日本エステル株式会社製ポリエステル樹脂、水酸基価30、数平均分子量4000、Tg61℃、固形分100%
- 2) 商品名、日本エステル株式会社製ポリエステル樹脂、水酸基価36、数平均分子量3500、Tg60℃、固形分100%
- 3) 商品名、大日本インキ工業株式会社製ポリエステル樹脂、水酸基価30、数平均分子量4000、Tg65℃、固形分100%
- 4) 商品名、大日本インキ工業株式会社製ポリエステル樹脂、水酸基価52、数平均分子量3500、Tg71℃、固形分100%
- 5) 商品名、日本ユビカ株式会社製ポリエステル樹脂、水酸基価40、数平均分子量3100、Tg60℃、固形分100%
- 6) 商品名、大日本インキ工業株式会社製ポリエステル樹脂、水酸基価14、酸価14、数平均分子量4000、Tg65℃、固形分100%
- 7) 商品名、ユニチカ株式会社製、OH末端アクリル樹脂を30重量%含有ポリエ

- テル樹脂、水酸基価54、数平均分子量5000、Tg53℃、固形分100%
- 8) 商品名、ベンウォルト社製熱可塑性フッ素樹脂、融点95℃
- 9) 商品名、ベンウォルト社製熱可塑性フッ素樹脂、融点120℃
- 10) 商品名、ベンウォルト社製熱可塑性フッ素樹脂、融点168℃
- 11) 商品名、ダイキン工業株式会社製熱可塑性フッ素樹脂、融点120℃
- 12) 商品名、ヒュルス社製 ϵ -カプロラクタムブロックイソシアネート、固形分100%
- 13) 商品名、バイエル社製 ϵ -カプロラクタムブロックイソシアネート、固形分100%
- 14) 商品名、大日本インキ工業株式会社製アクリル樹脂、数平均分子量2500、グリシジルメタクリレート含有量30重量%、固形分100%
- 15) 商品名、モンサント社製レベリング剤
(以下余白)

第 8 表 - 1

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
配合組成 (重量部)	原料	二 酸 化 テ タ ン	30	30	30	30	30	30	30	30
	樹 脂	ポ リ エ ス テ ル レ ジ ン 62-6650	54.9	32.6	-	-	-	-	36.7	-
		ファインディックM-1075	-	-	51.2	30.4	-	-	-	-
		ファインディックM-139-J	-	-	-	-	55.9	37.4	-	-
		A-102	-	-	-	-	-	-	-	-
		A-1	4	20	-	-	-	-	-	-
		A-3	-	-	4	25	-	-	-	-
		カイナーADS	-	-	-	-	3	25	-	69.5
		カイナー500	-	-	-	-	-	-	25	-
	硬化剤	アダクトB-1330	10.6	16.9	14.3	14.1	3.9	2.7	5.8	-
		無水ピロメリット酸	-	-	-	-	-	-	-	-
		ファインディックM-129-30	-	-	-	-	6.7	4.4	-	-
	添加剤	モダフロ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		計	100	100	100	100	100	100	100	100
	フッ素樹脂/ポリエステル樹脂		100/1370	100/163	100/1381	100/132	100/1351	100/150	100/151	100/9

第 8 表 - 2

			比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16
配合組成 (重量部)	原料	二酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30
	樹脂	ポリ エステル	エスチルレジン II-6558	-	-	-	60.4	-	-	-
		樹脂	ファインディック M-1075	-	-	-	-	55.2	65.1	-
		樹脂	ファインディック M-119-J	-	-	-	-	-	56.2	-
		樹脂	A-102	-	-	-	-	-	-	55.2
	フッ素 樹脂	樹脂	A-1	-	43.8	-	-	-	-	-
		樹脂	A-3	-	-	55.6	-	-	-	-
		樹脂	カイナ-ADS	-	-	-	-	-	-	-
		樹脂	カイナ-500	69.5	-	-	-	-	-	-
	硬化剤	アデクト 1-1510	-	26.0	13.9	9.1	14.3	-	4.1	14.3
		触媒ピロメリット酸	-	-	-	-	-	4.4	-	-
		ファインディック M-119-10	-	-	-	-	-	-	6.9	-
	添加剤	モダフロー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	計		100	100	100	100	100	100	100	100
	フッ素樹脂/ポリエステル樹脂		100/0	100/0	100/0	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100

第 9 表 - 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	190	190	190	190	190	210	190	190
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度		87	85	86	89	87	89	88	89	90	86
耐密着性 (JIS K-5400 (デュボン筆)1/1"φ 荷重 1kg・高さ 100cm)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
可とう性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐食性	1000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	3000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
耐食性	300時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	200時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90 μm) 鮮映性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
リコート性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	210	190	190	190	190	190	200	210	210
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度		86	88	90	87	88	75	70	69	54	50	55
耐衝撃性	JIS K-5400 (デュポン衝撃)1/1"φ 荷重1kg・高さ110cm	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
可とう性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐熱性	1000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	3000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
耐食性	300時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	200時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90 μm) 鮮映性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
リコート性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	190	190	190	190	210	230
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		50	50	50	50	50	50	50	50
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良
光沢度		88	87	89	88	88	55	32	53
耐衝撃性	JIS K-5400 (デュポン衝撃)1/1"φ 荷重1kg・高さ100cm	良好	不良	良好	不良	良好	良好	良好	良好
		良好	不良	良好	不良	良好	良好	良好	良好
可とう性		良好	不良	良好	不良	良好	良好	良好	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100
耐熱性	1000時間	良好	非常に良好	良好	非常に良好	良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	3000時間	不良	非常に良好	不良	非常に良好	不良	非常に良好	非常に良好	非常に良好
耐食性	300時間	異常なし	フクレ、ハガレ が認められる	異常なし	フクレ、ハガレ が認められる	異常なし	フクレ、ハガレ が認められる	フクレ、ハガレ が認められる	フクレ、ハガレ が認められる
	200時間	異常なし	フクレ、ハガレ が認められる	異常なし	フクレ、ハガレ が認められる	異常なし	フクレ、ハガレ が認められる	フクレ、ハガレ が認められる	フクレ、ハガレ が認められる
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90 μm) 鮮映性(目視判定)		良好	不良	良好	不良	良好	不良	不良	不良
リコート性		100/100	63/100	100/100	53/100	100/100	58/100	49/100	0/100

		比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
焼付条件	焼付温度 (°C)	250	190	190	190	190	190	190	190
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化膜厚 (μm)		50	50	50	50	50	50	50	50
膜の外観 平滑性(目視判定)		不良	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度		25	88	86	90	90	89	88	89
耐衝撃性	JIS K-5411 (デュポン衝撃)1/2"φ 荷重1kg・高さ90cm	良好	不良	不良	良好	良好	良好	良好	良好
	可とう性	良好	不良	不良	良好	良好	良好	良好	良好
密着性		0/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐熱性	1000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	不良	不良	不良	不良	不良
	3000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	不良	不良	不良	不良	不良
耐食性	300時間	フクレ、ハグレ が認められる	フクレ、ハグレ が認められる	フクレ、ハグレ が認められる	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	200時間	フクレ、ハグレ が認められる	フクレ、ハグレ が認められる	フクレ、ハグレ が認められる	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
厚膜での膜の外観 (膜厚: 90 μm) 鮮映性(目視判定)		不良	不良	不良	良好	良好	良好	良好	良好
リコート性		0/100	43/100	37/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

実施例22～39、比較例17～34

第11表、第12表に示した実施例22～39、比較例17～34の組成物全成分をドライブレンダー（三井化工機株式会社製、商品名ヘンシェルミキサー）により約1分間、均一に混合したのち、90～130℃の温度条件で押し出し、混練機（ブス社製、商品名ブスコニーダーPR-46）を使用して熔融混練した。

次に実施例22～39、比較例17～31、33、34は10℃に冷却後ハンマー式衝撃粉砕機で微粉砕し、また比較例32は液体窒素中で冷凍粉砕して微粉砕した。次いで180メッシュの金網でろ過し、それぞれの粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を厚さ0.8mmのリン酸亜鉛処理を施した鉄板上に静電塗装を行い第13表、第14表に示した条件で焼付けて、それぞれ第13表、第14表に示した膜厚の硬化膜を得た。得られた試験片の膜性能を第13表、第14表に示す。

（以下省略）

第 11 表 - 1

			実 施 例									
			22	23	24	25	26	27	28	29	30	
配合組成 (重量部)	原料	二酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	樹脂	ポリエステル樹脂	エステルレジンER-8105 ¹⁷⁾	57.9	54.0	44.4	54.0	48.5	54.0	-	-	-
			エステルレジンER-8107 ¹⁸⁾	-	-	-	-	-	-	49.8	-	-
			ファインディックM-8500 ¹⁹⁾	-	-	-	-	-	-	-	52.3	-
			ファインディックM-8500 ²⁰⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	44.5
			ユビカコートGT-130 ²¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			ウララックP-2065 ²²⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			ウララックP-2100 ²³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			ウララックP-2100 ²⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		フッ素樹脂	A-7	5	10	20	-	-	-	15	10	15
			A-8	-	-	-	10	-	-	-	-	-
			A-9	-	-	-	-	15	-	-	-	-
			A-10	-	-	-	-	-	10	-	-	-
			カイナ-ADS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			カイナ-500	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			VT-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	硬化剤	ジグリシジルテラフタレート	-	-	-	5.0	5.5	-	-	-	-	
		トリグリシジルイソシアレート	5.1	5.0	5.7	-	-	5.0	4.2	6.7	-	
		ファインディックA-229 ²⁵⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	9.5	
		ファインディックA-229-30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	添加剤	モダフロー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	計			100	100	100	100	100	100	100	100	
	フッ素樹脂 / ポリエステル樹脂			100/950	100/540	100/212	100/540	100/224	100/558	100/332	100/524	100/391

第 11 表 - 2

			実 施 例								
			31	32	33	34	35	36	37	38	39
配合組成 (重量部)	原料	二酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	ポリエステル樹脂	エステルレジンER-8105 ¹⁷⁾	-	-	-	-	57.2	50.9	44.5	45.6	40.5
		エステルレジンER-8107 ¹⁸⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ファインディックM-8500 ¹⁹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ファインディックM-8500 ²⁰⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ユビカコートGT-130 ²¹⁾	52.1	-	-	-	-	-	-	-	-
		ウララックP-2065 ²²⁾	-	49.7	-	-	-	-	-	-	-
		ウララックP-2100 ²³⁾	-	-	40.3	-	-	-	-	-	-
		ウララックP-2100 ²⁴⁾	-	-	-	44.9	-	-	-	-	-
	フッ素樹脂	A-7	10	10	15	15	-	-	-	-	-
		A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		カイナ-ADS	-	-	-	-	6	13	20	-	-
		カイナ-500	-	-	-	-	-	-	-	13	-
		VT-100	-	-	-	-	-	-	-	-	13
	硬化剤	ジグリシジルテラフタレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		トリグリシジルイソシアレート	6.9	9.3	-	-	5.8	5.1	4.6	-	-
		ファインディックA-229 ²⁵⁾	-	-	-	9.1	-	-	-	10.4	-
		ファインディックA-229-30	-	-	13.7	-	-	-	-	-	15.5
	添加剤	モダフロー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	計			100	100	100	100	100	100	100	100
	フッ素樹脂／ポリエステル樹脂			100/521	100/491	100/269	100/299	100/952	100/392	100/223	100/351

注:

- 17) 商品名、日本エステル株式会社製ポリエステル樹脂、酸価45、数平均分子量2000、Tg63℃、固形分100%
- 18) 商品名、日本エステル株式会社製ポリエステル樹脂、酸価33、数平均分子量3500、Tg67℃、固形分100%
- 19) 商品名、大日本インキ工業株式会社製ポリエステル樹脂、酸価54、数平均分子量3700、Tg68℃、固形分100%
- 20) 商品名、大日本インキ工業株式会社製ポリエステル樹脂、酸価35、数平均分子量3500、Tg72℃、固形分100%
- 21) 商品名、日本ユピカ株式会社製ポリエステル樹脂、酸価55、数平均分子量3400、Tg64℃、固形分100%
- 22) 商品名、DSM社製ポリエステル樹脂、酸価80、数平均分子量2000、Tg73℃、固形分100%

- 23) 商品名、DSM社製ポリエステル樹脂、酸価30、数平均分子量3000、Tg63℃、固形分100%
- 24) 商品名、DSM社製ポリエステル樹脂、酸価33、数平均分子量3500、Tg58℃、固形分100%
- 25) 商品名、大日本インキ工業株式会社製アクリル樹脂、数平均分子量2500、グリシジルメタクリレート含有量50重量%、固形分100%

(以下余白)

第 12 表 - 1

			比 例									
			17	18	19	20	21	22	23	24	25	
配合組成 (重量部)	顔 料	二 酸 化 チ タ ン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	樹 脂	ポリエステル樹脂	エステルレジンE2-1105	58.9	39.0	62.0	-	-	-	-	-	-
			エステルレジンE2-1107	-	-	-	64.2	-	-	-	-	-
			ファインディックN-1500	-	-	-	-	54.1	-	-	-	-
			ファインディックN-1000	-	-	-	-	-	53.2	-	-	-
			ユピカコートGT-110	-	-	-	-	-	-	53.9	-	-
			ウララックP-1100	-	-	-	-	-	-	-	49.0	-
			ウララックP-1100	-	-	-	-	-	-	-	-	64.2
			ウララックP-1100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アクリル樹脂	ファインディックA-2235 ¹⁸⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			アルマテックスPD-7210 ²²⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		フッ素樹脂	A-7	4.0	25.0	-	-	-	-	-	-	-
			A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			A-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			カイナ-ADS	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		硬化剤	ジグリシジルテレフタレート	-	-	7.0	-	-	-	-	-	-
			トリグリシジルイソシアレート	6.1	5.1	-	4.8	-	-	-	-	4.8
			ファインディックA-229	-	-	-	-	14.9	-	15.1	20.0	-
	ファインディックA-229-30		-	-	-	-	-	15.8	-	-	-	
	ドデカン二酸		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	添加剤	モダフロー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	計			100	100	100	100	100	100	100	100	
フッ素樹脂／ポリエステル樹脂			100/100	100/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100		

第 12 表 - 2

			比 較 例									
			26	27	28	29	30	31	32	33	34	
配合組成 (重量部)	原料	二酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
		ポリエステル										
	樹脂	エステルレジン[E-4105]	-	-	-	-	-	59.0	39.9	-	-	
		エステルレジン[E-4107]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		フインディックM-8500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		フインディックM-8500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		ユピカコートGY-170	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		ウララックP-1200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		ウララックP-1400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		ウララックP-1500	64.2	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アクリル樹脂	フインディックA-1135 ⁽¹⁰⁾	-	-	-	-	-	-	-	59.2	-	
		アルマチックSPD-1210 ⁽¹¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	56.1	
	ファッ素樹脂	A-7	-	66.1	-	-	-	-	-	-	-	
		A-8	-	-	67.5	-	-	-	-	-	-	
		A-9	-	-	-	88.2	-	-	-	-	-	
		A-10	-	-	-	-	65.0	-	-	-	-	
		カイナーADS	-	-	-	-	-	4.0	2.5	-	-	
	硬化剤	ジグリシジルテレフタレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		トリグリシジルイソシアヌレート	4.8	2.9	1.5	0.8	4.0	6.0	4.1	-	-	
		フインディックA-229	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		フインディックA-229-30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		ドデカン二酸	-	-	-	-	-	-	-	9.8	12.9	
	添加剤	モダフロー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	ファッ素樹脂 / ポリエステル樹脂		0/100	100/0	100/0	100/0	100/0	100/100	100/100	-	-	

第 13 表 - 1

		実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	190	190	190	190	190	190	190
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		50	50	50	50	50	50	50	50	50
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度		89	90	87	88	88	90	86	87	89
耐衝撃性	JIS K-5400 (デュポン衝撃)1/1"φ 荷重1kg・高さ100cm	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
可とう性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐熱性	1000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	3000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
耐食性	300時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	200時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90 μm) 鮮映性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
リコート性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

第 13 表 - 2

		実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	190	190	190	190	190	210	190
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		50	50	50	50	50	50	50	50	50
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度		90	86	87	88	78	70	65	54	60
耐衝撃性	JIS K-5400 (デュボン衝撃)1/1"φ 荷重1kg・高さ100cm	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
可とう性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐候性	1000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	3000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
耐食性	300時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	200時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90 μm) 鮮映性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
リコート性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

第 14 表 - 1

		比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24	比較例 25
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	190	190	190	190	190	190	190
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		50	50	50	50	50	50	50	50	50
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度		87	85	88	89	87	88	89	86	87
耐衝撃性	JIS K-5400 (デュボン衝撃)1/1"φ 荷重1kg・高さ100cm	良好	不良	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
可とう性		良好	不良	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密着性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐候性	1000時間	良好	非常に良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	3000時間	不良	非常に良好	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良
耐食性	300時間	良好	不良	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	200時間	良好	不良	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90 μm) 鮮映性(目視判定)		良好	不良	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
リコート性		100/100	51/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

		比較例 26	比較例 27	比較例 28	比較例 29	比較例 30	比較例 31	比較例 32	比較例 33	比較例 34
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	190	190	190	190	190	190	190
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		50	50	50	50	50	50	50	50	50
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光 沢 度		88	87	88	90	87	80	88	92	91
耐衝撃性	JIS K-5400 (デュポン衝撃)1/2"φ 荷重1kg・高さ100cm	良好	不良	不良	不良	不良	良好	良好	不良	不良
可 とう 性		良好	不良	不良	不良	不良	良好	良好	不良	不良
密 着 性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐 候 性	1000時間	良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	良好	非常に良好	良好	良好
	3000時間	不良	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	不良	非常に良好	不良	不良
耐 食 性	300時間	良好	不良	不良	不良	不良	良好	不良	不良	不良
	200時間	良好	不良	不良	不良	不良	良好	不良	良好	良好
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90 μm) 鮮 映 性 (目視判定)		良好	不良	不良	不良	不良	良好	不良	良好	良好
リ コ ー ト 性		100/100	12/100	52/100	43/100	50/100	100/100	35/100	100/100	100/100

実施例 40～49、比較例 35～44

第 15 表、第 16 表に示した実施例 40～49、比較例 35～44 の組成物全成分をドライブレンダー（三井化工機株式会社製、商品名ヘンシェルミキサー）により約 1 分間、均一に混合し、次いで 90～130℃ の温度条件で押出風練機（ブス社製、商品名ブスコニーダー PR-46）を使用して溶融風練した。

次に実施例 40～47、49、比較例 35～41 は 10℃ に冷却後、ハンマー式衝撃粉砕機で微粉砕し、また実施例 48、比較例 42～44 は液体窒素中で冷凍粉砕して微粉砕したのち、180 メッシュの金網でろ過し、それぞれの粉体を得た。得られた粉体塗料を厚さ 0.8 mm のリン酸亜鉛処理を施した鉄板上に静電塗装を行い、第 17 表、第 18 表に示した膜厚の硬化塗膜を得た。得られた試験片の塗膜性能を第 17 表、第 18 表に示す。

（以下余白）

第 15 表

				実 例										
				40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	
配合組成 (重量部)	原料	二酸化チタン		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	樹 脂	アクリル樹脂	B-1	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			B-2	-	-	6.0	27.8	36.6	-	-	24.9	31.6	32.5	
			B-3	-	19.6	-	-	-	-	-	-	-	-	
			B-4	-	-	-	-	-	21.0	26.5	-	-	-	
			ファインディックA-220-30	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	
		フッ素樹脂	A-1	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			A-2	-	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			A-3	-	-	49.6	27.8	19.0	-	-	-	-	-	32.6
			A-4	-	-	-	-	-	20.0	-	-	-	-	-
			A-5	-	-	-	-	-	-	30.0	-	-	-	-
			A-6	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-	-	-
			カイナ-ADS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-
	硬化剤	アダクトB-1520		19.7	19.9	13.9	13.9	13.9	28.5	11.0	13.1	7.9	-	
		無水ピロメリット酸		-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.4	
	添加剤	モダフロー		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		フッ素樹脂／アクリル樹脂		100/66	100/65.2	100/11.1	100/100	100/191.6	100/195	100/95	100/81	100/165.3	100/93.7	

第 16 表

				比 較 例									
				35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
配合組成 (重量部)	原料	二 酸 化 チ タ ン		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	樹 脂	アクリル樹脂	B-2	3.0	40.6	-	-	-	-	-	-	5.2	45.2
			B-5	-	-	39.1	-	-	-	-	-	-	-
			B-6	-	-	-	19.2	-	-	-	-	-	-
			B-7	-	-	-	-	25.0	-	23.1	-	-	-
			B-8	-	-	-	-	-	25.1	-	-	-	-
	フッ素樹脂	A-3	52.6	15.0	-	-	-	-	40.0	-	-	-	-
		A-4	-	-	20.0	20.0	20.0	20.0	-	-	-	-	-
		カイナ-ADS	-	-	-	-	-	-	-	69.5	63.0	13.0	-
	硬化剤	アダクトB-1530		13.9	13.9	10.4	30.3	24.5	24.4	-	-	1.3	11.3
		無水ピロメリット酸		-	-	-	-	-	-	6.4	-	-	-
	添加剤	モダフロー		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	フッ素樹脂／アクリル樹脂				100/5.7	100/170.7	100/193.5	100/96	100/125	100/125.6	100/57.1	100/0	100/8.1

第 17 表

		実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	190	190	190	190	190	190	190	210
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度		92	90	88	90	89	93	92	90	76	91
耐衝撃性	JIS E-1199 (デュボン衝撃)1/2"φ 荷重1kg・高さ100cm	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
可とう性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐熱性	1000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	3000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
耐食性 200時間		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90μm) 鮮映性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
リコート性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

第 18 表

		比較例35	比較例36	比較例37	比較例38	比較例39	比較例40	比較例41	比較例42	比較例43	比較例44
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	190	190	190	190	210	230	190	190
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	不良	良好	良好
光沢度		89	93	90	90	88	75	90	52	42	73
耐衝撃性	JIS E-1199 (デュボン衝撃)1/2"φ 荷重1kg・高さ100cm	良好	良好	不良	不良	不良	良好	不良	良好	良好	良好
可とう性		良好	良好	不良	不良	不良	良好	不良	良好	良好	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100	30/100	100/100
耐熱性	1000時間	非常に良好	良好	良好	非常に良好	良好	非常に良好	良好	非常に良好	非常に良好	良好
	3000時間	非常に良好	不良	不良	非常に良好	不良	非常に良好	不良	非常に良好	非常に良好	不良
耐食性 200時間		フクレ、ハガレ が認められる	異常なし	フクレ、ハガレ が認められる	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	フクレ、ハガレ が認められる	フクレ、ハガレ が認められる	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90μm) 鮮映性(目視判定)		不良	良好	良好	不良	良好	不良	良好	不良	不良	良好
リコート性		60/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100	20/100	100/100

実施例50～59、比較例45～50

第19表、第20表に示した実施例50～59、比較例45～50の組成物全成分をドライブレンド（三井化工機株式会社製、商品名ヘンシェルミキサー）により約1分間、均一に混合し、次いで90～130℃の温度条件で押出混練機（ブス社製、商品名ブスコニーダーPR-46）を使用して熔融混練した。

次に実施例50～56、58、59、比較例45～50は10℃に冷却後、ハンマー式衝撃粉砕機で微粉砕し、また実施例57は液体窒素中で冷凍粉砕して微粉砕したのち、180メッシュの金網でろ過し、それぞれの粉体を得た。得られた粉体塗料を厚さ0.8mmのリン酸亜鉛処理を施した鉄板上に静電塗装を行い、第21表、第22表に示した膜厚の硬化塗膜を得た。得られた試験片の塗膜性能を第21表、第22表に示す。

（以下省略）

第 19 表

			実 施 例									
			50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
配合組成 (重量部)	原料	二酸化チタン	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	樹 脂	アクリル樹脂	B-9	11.0	33.0	42.0	-	-	-	-	39.5	-
			B-10	-	-	-	29.5	-	-	35.5	-	18.0
			B-11	-	-	-	-	33.0	-	-	-	-
			B-12	-	-	-	-	-	30.5	-	-	-
			B-13	-	-	-	-	-	31.0	-	-	-
			アルマテックスPD-7218	-	-	-	-	-	-	-	-	9.0
	ア ー 素 樹 脂	ア ー 素 樹 脂	A-7	55.0	33.0	24.0	35.0	-	-	-	-	-
			A-8	-	-	-	-	30.0	-	-	-	-
			A-9	-	-	-	-	-	30.0	-	-	-
			A-10	-	-	-	-	-	-	25.0	-	40.0
			ガイナ-ADS	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-
	硬化剤	トリグリシジルイソシアレート	3.0	3.0	3.0	4.5	6.0	8.5	13.0	3.5	-	2.0
		ジグリシジルテレフタレート	-	-	-	-	-	-	-	-	4.5	-
	添加剤	モダフロー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ア ー 素 樹 脂 / ア ク リ ル 樹 脂		100/20	100/100	100/175	100/84.3	100/119	100/101.7	100/121	100/118.3	100/158	100/87.5

第 20 表

				比較例 4 5	比較例 4 6	比較例 4 7	比較例 4 8	比較例 4 9	比較例 5 0
配合組成 (重量部)	顔 料	二 酸 化 チ タ ン		3 0 . 0	3 0 . 0	3 0 . 0	3 0 . 0	3 0 . 0	3 0 . 0
	樹 脂	アクリル樹脂	B-9	5 . 0	4 8 . 0	-	-	-	-
			B-14	-	-	3 4 . 0	-	-	-
			B-15	-	-	-	2 4 . 0	-	-
			B-16	-	-	-	-	3 2 . 5	-
			B-17	-	-	-	-	-	3 2 . 5
	フッ素樹脂	A-7	6 1 . 0	1 8 . 0	3 3 . 0	3 3 . 0	3 0 . 0	3 0 . 0	
	硬化剤	トリグリシジルイソシアヌレート		3 . 0	3 . 0	2 . 0	1 2 . 0	6 . 5	6 . 5
	添加剤	モダフロー		0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
		ベンゾイン		0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5
フッ素樹脂／アクリル樹脂				100／8.2	100／266.7	100／103.0	100／72.7	100／105.3	100／105.3

第 21 表

		実施例 50	実施例 51	実施例 52	実施例 53	実施例 54	実施例 55	実施例 56	実施例 57	実施例 58	実施例 59
焼付条件	焼付温度 (°C)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度		93	92	94	90	89	91	93	78	92	89
耐衝撃性	JIS K-5400 (デュポン衝撃)1/1"φ 荷重500g・高さ50cm	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
可とう性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐熱性	1000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	3000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
耐食性 200時間		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90 μm) 鮮映性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
リコート性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

第 22 表

		比較例45	比較例46	比較例47	比較例48	比較例49	比較例50
焼付条件	焼付温度 (°C)	180	180	180	180	180	180
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		40	40	40	40	40	40
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	不良
光沢度		87	93	90	89	91	73
耐衝撃性	JIS K-5400 (デュポン衝撃)1/2"φ 荷重500kg・高さ50cm	良好	良好	不良	不良	不良	良好
可とう性		良好	良好	不良	不良	不良	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐熱性	1000時間	非常に良好	良好	良好	非常に良好	良好	非常に良好
	3000時間	非常に良好	不良	不良	非常に良好	不良	非常に良好
耐食性	200時間	フクレ、ハガレ が認められる	異常なし	フクレ、ハガレ が認められる	異常なし	異常なし	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90 μm) 弾映性(目視判定)		不良	良好	良好	不良	良好	不良
リコート性		61/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

実施例60～65、比較例51～56

第23表、第24表に示した実施例60～65、比較例51～56の組成物全成分をドライブレンドー(三井化工機株式会社製、商品名ヘンシェルミキサー)により約1分間、均一に混合し、次いで90～130℃の温度条件で押出混練機(ブス社製、商品名ブスコニーダーPR-46)を使用して熔融混練した。

次に実施例60～64、比較例51～56は10℃に冷却後、ハンマー式衝撃粉砕機で微粉砕し、また実施例65は液体窒素中で冷凍粉砕して微粉砕したのち、180メッシュの金網でろ過し、それぞれの粉体を得た。得られた粉体塗料を厚さ0.8mmのリン酸亜鉛処理を施した鉄板上に静電塗装を行い、第25表、第26表に示した膜厚の硬化塗膜を得た。得られた試験片の塗膜性能を第25表、第26表に示す。

(以下空白)

第 23 表

				実施例 60	実施例 61	実施例 62	実施例 63	実施例 64	実施例 65
配合組成 (重量部)	顔 料	二酸化チタン		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	樹 脂	アクリル樹脂	B-18	28.5	-	-	-	-	-
			B-19	-	20.5	-	-	-	-
			B-20	-	-	9.5	26.0	35.0	-
			B-21	-	-	-	-	-	31.0
			ファインディックA-229-30	-	10.5	-	-	-	-
		フッ素樹脂	A-3	30.0	-	-	-	-	-
			A-6	-	-	46.0	28.0	19.0	-
			A-10	-	30.0	-	-	-	-
			カイナ-ADS	-	-	-	-	-	30.0
	硬化剤	アダクトB-1530		9.0	8.0	12.5	12.5	12.0	3.0
		トリグリシジルイソシアネレート		1.5	-	1.0	2.5	3.0	5.0
	添加剤	モダフロー		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		ベンゾイン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			フッ素樹脂／アクリル樹脂		100／95	100／102.3	100／29.7	100／92.9	100／151.2

第 24 表

				比較例 5 1	比較例 5 2	比較例 5 3	比較例 5 4	比較例 5 5	比較例 5 6
配合組成 (重量部)	顔 料	二 酸 化 チ タ ン		3 0 . 0	3 0 . 0	3 0 . 0	3 0 . 0	3 0 . 0	3 0 . 0
	樹 脂	アクリル樹脂	B - 2 0	3 . 0	3 9 . 0	-	-	-	-
			B - 2 2	-	-	3 0 . 0	-	-	-
			B - 2 3	-	-	-	2 6 . 5	-	-
			B - 2 4	-	-	-	-	2 9 . 5	-
			B - 2 5	-	-	-	-	-	3 0 . 0
	フッ素樹脂	A - 3	5 2 . 0	1 5 . 0	2 5 . 0	2 5 . 0	2 5 . 0	2 5 . 0	
		硬化剤	アダクト B-1530	1 3 . 0	1 2 . 0	6 . 5	1 6 . 5	1 2 . 5	1 2 . 0
			トリグリシジルイソシアネレート	1 . 0	3 . 0	7 . 5	1 . 0	2 . 0	2 . 0
	添加剤	モ デ フ ロ ー	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	
		ベ ン ゾ イ ン	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	0 . 5	
フッ素樹脂 / アクリル樹脂			100 / 5.7	100 / 268	100 / 120	100 / 106	100 / 118	100 / 120	

第 25 表

		実施例60	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	190	190	190	190
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		40	40	40	40	40	40
塗膜外観	平滑性(目視判定)	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度		92	90	89	90	90	77
耐衝撃性	JIS K-5400 (デュボン衝撃)1/2"φ 荷重500g・高さ50cm	良好	良好	良好	良好	良好	良好
可とう性		良好	良好	良好	良好	良好	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐熱性	1000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	3000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
耐食性	300時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90μm) 鮮映性 (目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好
リコート性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

第 26 表

		比較例51	比較例52	比較例53	比較例54	比較例55	比較例56
焼付条件	焼付温度 (°C)	180	180	180	180	180	180
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		40	40	40	40	40	40
塗膜外観	平滑性(目視判定)	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度		88	93	90	89	92	73
耐衝撃性	JIS K-5400 (デュボン衝撃)1/2"φ 荷重500g・高さ50cm	良好	良好	不良	不良	不良	良好
可とう性		良好	良好	不良	不良	不良	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐熱性	1000時間	非常に良好	良好	非常に良好	非常に良好	良好	非常に良好
	3000時間	非常に良好	不良	良好	良好	不良	非常に良好
耐食性	200時間	フクレ、ハガレ が認められる	異常なし	フクレ、ハガレ が認められる	フクレ、ハガレ が認められる	異常なし	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90μm) 鮮映性 (目視判定)		不良	良好	良好	良好	良好	不良
リコート性		53/100	100/100	35/100	62/100	100/100	100/100

実施例66～71、比較例57、58

第27表に示した実施例66～71、比較例57、58の組成物全成分をドライブレンダー（三井化工機株式会社製、商品名ヘンシェルミキサー）により約1分間、均一に混合し、次いで90～130℃の温度条件で押出混練機（ブス社製、商品名ブスコニーダーPR-46）を使用して溶融混練した。次に10℃に冷却後、ハンマー式衝撃粉碎機で微粉砕したのち、180メッシュの金網でろ過し、それぞれの粉体を得た。得られた粉体塗料を厚さ0.8mmのリン酸亜鉛処理を施した鉄板上に静電塗装を行い、第28表に示した膜厚の硬化塗膜を得た。得られた試験片の塗膜性能を第28表に示す。

（以下余白）

第 27 表

			実施例 66	実施例 67	実施例 68	実施例 69	実施例 70	実施例 71	比較例 57	比較例 58	
配合組成 (重量部)	原料	二酸化チタン	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	
	樹脂	アクリル樹脂	アルマテックスPD-7110	-	-	-	30.5	30.5	30.5	-	-
			ファインディックA-1335	8.5	27.0	38.0	-	-	-	4.0	44.0
		フッ素樹脂	A-11	48.0	30.0	20.0	-	-	-	52.0	15.0
			A-12	-	-	-	30.0	-	-	-	-
			A-13	-	-	-	-	30.0	-	-	-
			A-14	-	-	-	-	-	30.0	-	-
	硬化剤	ドデカン二酸	12.5	12.0	11.0	8.5	8.5	8.5	13.0	10.0	
	添加剤	モダフロー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
フッ素樹脂／アクリル樹脂			100/17.7	100/30	100/100	100/101.7	100/101.7	100/101.7	100/7.7	100/293.1	

第 28 表

		実施例 66	実施例 67	実施例 68	実施例 69	実施例 70	実施例 71	比較例 57	比較例 58
焼付条件	焼付温度 (°C)	180	180	180	180	180	180	180	180
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		40	40	40	40	40	40	40	40
塗膜外観	平滑性(目視判定)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光 沢 度		90	94	94	92	91	92	89	93
耐衝 撃性	JIS K-5400 (デュボン衝撃)1/2"φ 荷重500g・高さ50cm	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
可 とう 性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
密 着 性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐 候 性	1000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	良好
	3000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	不良
耐 食 性	200時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	フクレ、ハガレ が認められる	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚:90μm) 鮮 映 性 (目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好
リ コ ー ト 性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	35/100	100/100

実施例 72～74、比較例 59、60

第 29 表に示した実施例 72～74、比較例 59、60 の組成物全成分をドライブレンドー (三井化工機株式会社製、商品名ヘンシェルミキサー) により約 1 分間、均一に混合し、次いで 90～130℃ の温度条件で押出混練機 (ブス社製、商品名ブスコニーダー PR-48) を使用して熔融混練した。次に 10℃ に冷却後、ハンマー式衝撃粉碎機で微粉碎したのち、180メッシュの金網でろ過し、それぞれの粉体を得た。得られた粉体塗料を厚さ 0.8 mm のリン酸亜鉛処理を施した鉄板上に静電塗装を行い、第 30 表に示した膜厚の硬化塗膜を得た。得られた試験片の塗膜性能を第 30 表に示す。

(以下余白)

第 29 表

			実施例 7 2	実施例 7 3	実施例 7 4	比較例 5 9	比較例 6 0
配合組成 (重量部)	顔 料	二酸化チタン	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	樹 脂	ポリエステル樹脂	エステルレジンE2-6650	15.0	15.0	-	25.0
			ウララックT-1100	-	-	29.5	-
		アクリル樹脂	ファインディックA-229-10	18.5	-	7.5	23.0
			ファインディックA-244	-	16.5	-	-
	フッ素樹脂	A-2	23.0	23.0	-	10.0	-
		A-10	-	-	30.0	-	10.0
	硬化剤	アダクトB-1530	8.5	11.0	-	6.0	-
		トリグリシジルイソシアヌレート	4.0	3.5	2.0	5.0	0.5
	添加剤	モダフロー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	フッ素樹脂/ポリエステル樹脂/アクリル樹脂		100/65.2/80.4	100/65.2/71.7	100/91.3/25.0	100/259/130	100/465/110

第 30 表

		実施例 7 2	実施例 7 3	実施例 7 4	比較例 5 9	比較例 6 0
焼付条件	焼付温度 (°C)	190	190	190	190	190
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20
硬化塗膜厚 (μm)		40	40	40	40	40
塗膜外観 平滑性(目視判定)		良好	良好	良好	良好	良好
光沢度		90	92	91	88	87
耐衝 撃性	JIS K-5400 (デュボン衝撃)1/1"φ 荷重500g・高さ50cm	良好	良好	良好	良好	良好
可とう性		良好	良好	良好	良好	良好
密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐候性	1000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	良好	良好
	3000時間	非常に良好	非常に良好	非常に良好	不良	不良
耐食性 200時間		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
厚膜での塗膜外観 (塗膜厚: 90 μm)		良好	良好	良好	良好	良好
鮮映性 (目視判定)						
リコート性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

実施例1〜74の結果より明らかなように、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物より得られた塗膜は塗膜外観、耐衝撃性、可とう性、密着性、耐薬性、耐食性、厚膜での塗膜外観、リコート性に優れている。

これに対して、ポリエステル樹脂含有量がフッ素樹脂100重量部に対し、1000重量部を超える比較例1、3、5、17、31、アクリル樹脂含有量がフッ素樹脂100重量部に対し、200重量部を超える比較例35、44、46、52、58、アクリル樹脂及びポリエステル樹脂の含有量がフッ素樹脂に対し、それぞれ又は一方が200重量部を超える比較例59、60より得られる塗膜は耐薬性に劣る。ポリエステル樹脂含有量が200重量部未満の比較例2、4、6、7、18、32、アクリル樹脂含有量が10重量部未満の比較例35、43、45、51、57より得られた塗膜は耐食性、厚膜での塗膜外観、リコート性に劣る。熱可塑性フッ素樹脂系粉体塗料の比較例8、9、42は塗膜外観、密着性、耐食

性、厚膜での塗膜外観、リコート性に劣る。熱硬化性フッ素樹脂系粉体塗料の比較例10、11、27〜30は耐衝撃性、可とう性、耐食性、厚膜での塗膜外観、リコート性に劣る。アクリル樹脂の水酸基価が10mgKOH/g未満の比較例37、53、酸価が10mgKOH/g未満の比較例47、54は、耐衝撃性、可とう性、耐薬性、耐食性に劣り、水酸基価が200mgKOH/gを超える比較例38、酸価が200mgKOH/gを超える比較例48は、耐衝撃性、可とう性、厚膜での塗膜外観に劣る。アクリル樹脂の分子量が1000未満の比較例39、41、49、55は耐衝撃性、可とう性、耐薬性に劣り、20000を超える比較例40、50、56は塗膜外観、厚膜での塗膜外観に劣る。従来のポリエステル樹脂系粉体塗料の比較例12〜16、19〜26は耐薬性に劣り、また従来のアクリル樹脂系粉体塗料の比較例33、34は耐衝撃性、可とう性、耐薬性に劣っている。
〔発明の効果〕

本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は、熱可塑性

フッ素樹脂系粉体塗料と比較して、塗装作業性、顔料分散性に極めて優れる上、その硬化塗膜は密着性及び耐食性に優れている。

また熱硬化性フッ素樹脂系粉体塗料と比較して、得られた硬化塗膜は耐衝撃性、可とう性、耐食性、リコート性、厚膜での外観に優れるとともに、従来使用されている熱硬化性粉体塗料のいずれよりも著しく優れた耐薬性を有しており、粉体塗料を適用する産業に広く使用することができる。さらに従来の溶剤型フッ素樹脂系塗料と比較して、省資源無公害型塗料であり、塗装時の管理が簡単で、自動化も容易であり作業効率化に大きな役割を果たす。

このように、本発明の熱硬化性粉体塗料組成物は優れた特徴を有しており、極めて商品価値の高いものである。

特許出願人 日本油脂株式会社
代理人 内山 亮